

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—83080

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 3/00
C 08 K 5/00

識別記号
1 0 4
C A B

庁内整理番号
6526—4H
7342—4J

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 紫外線吸収剤

⑯ 発明者 東福次

小金井市緑町2丁目4番12号2
号棟631号室

⑰ 特 願 昭56—181099

⑱ 出 願 昭56(1981)11月13日

⑲ 出 願 人 柿木英夫

⑳ 発 明 者 柿木英夫

東京都練馬区南大泉町2丁目2
番34号

東京都練馬区南大泉町2丁目2
番34号

明 細 書

1 発明の名称

紫外線吸収剤

2 特許請求の範囲

1. 高分子の主鎖にパラ又はメタオキシ桂皮酸を有する有機溶剤に可溶性化合物を有機溶剤に溶かし粗溶性のある高分子接着剤を添加して混合したことを特徴とする紫外線吸収剤。
2. 粗溶性のある高分子接着剤としてEVAを使用した特許請求の範囲第1項記載の紫外線吸収剤。
3. 粗溶性のある高分子接着剤としてネオプレンを使用した特許請求の範囲第1項記載の紫外線吸収剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は有機溶剤に可溶性化合物の紫外線吸収剤に関する。

従来紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の化合物が市販され高分子中に配合利用されている。これらの化合物

は少量の添加でよく紫外線を吸収するが紫外線のため分解され短期間にその効力を失う欠点がある。

斯る点に鑑み本発明の目的は耐用寿命の長い紫外線吸収剤を提供することである。

高分子で側鎖に桂皮酸を持つものが、紫外線硬化ポリマーとして実用化されているが、この反応は桂皮酸の持つ基が紫外線を吸収し、分子の二重結合間の距離が0.35nm以下であれば吸収エネルギーにより縮合反応を起すと云われている。本発明は桂皮酸基の紫外線吸収能に着目し、主鎖にそれを導入することにより桂皮酸の二重結合同志の距離が0.35nm以上に保たれるような高分子化合物を有機溶剤に溶かし、これに粗溶性のある高分子接着剤を添加して混合して紫外線吸収能を十分に持ち、重合などの副反応の起らぬようにしたものである。

なおこの高分子化合物は他の高分子化合物に練り込む方法では効果は十分でなく溶剤に溶かし塗布する必要があり、溶剤に可溶であること

は必須条件である。

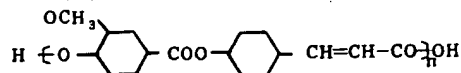
主鎖に桂皮酸を持つ高分子化合物としては、パラオキシ桂皮酸の重合物が文献に記載されているが、融点も高く有機溶剤に不溶なもので紫外線吸収能等の物性については全く示唆されていない。本発明者もこの高分子化合物を合成したが使用不能との結論を得たのみであつた。

このパラオキシ桂皮酸とメタ又はパラのオキシ安息香酸又はその誘導体を共重合させると溶剤可溶の高分子化合物が得られ、十分な紫外線吸収能を持つことを見出した。

またメタオキシ桂皮酸も同様に共重合することができたが、重合度が上らない欠点がある。紫外線吸収能はパラオキシ桂皮酸の共重合体と全く同程度であつた。

メタオキシ桂皮酸の場合、そのまま重合させた、ホモポリマーも溶剤に可溶であつた。桂皮酸の分子濃度が前記の共重合物より高い故紫外線吸収能も高いと予想されたが両者はほぼ同程度の吸収能を持つことが判つた。

3-メトキシ-4-オキシ-安息香酸とパラオキシ桂皮酸の等モル縮合共重合高分子



をフェノール：四塩化エタンの6：4の混合溶液に0.5%と1%の濃度に溶解し、それぞれの液に2%のEVAを添加して混合しポリプロピレンフィルムに塗布すると、第1図のような紫外線吸収特性を示す紫外線透過率曲線が得られた。第1図の横軸には波長をnm単位で、縦軸に紫外線透過率を百分率でとつてある。図中曲線aはポリプロピレンフィルムだけのときの紫外線の透過率を示し、曲線bはEVA 2%液をポリプロピレンフィルムに塗布した場合の紫外線透過率を示し、cは上の本発明による0.5%の共重合物溶液にEVA 2%を添付混合した場合の紫外線透過率を示し、dは上の本発明による1%の共重合物溶液とEVA 2%を添加混合したものの紫外線透過率を示す。図から明らかなように1%以上の共重合物溶液をEVAを添加混合したも

これらの紫外線吸収ポリマーは単独でフィルム化も可能であるがそれでは紫外線照射により黄変劣化が起る。多分紫外線硬化ポリマーと同様紫外線エネルギーにより縮合反応が起つたものと考えられまた塗布される高分子フィルムや成型物に十分接着させるべく、EVA、ネオプレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ウレタン、エポキシ、フェノール樹脂等の粗溶性のある高分子接着剤を添加して混合したものを塗布してウエザーメーターでの紫外線照射による試験の結果経時変化は認められなくなつた。

パラ及びメタオキシ桂皮酸は側鎖にメトキシ基やハロゲンがついたものはそのまま使用できる。

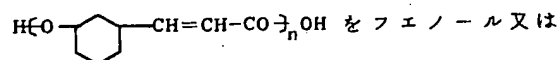
共重合するパラ及びメタオキシ安息香酸は同じく側鎖にメトキシ基、ハロゲン、メチル基等がついたものが使用できるが、ニトロ基のあるものは溶剤不溶となるので使えない。

以下本発明を実施例につき詳しく説明する。
実施例 1

のはほぼ完全に紫外線を吸収することが判かる。カーボンアーク灯のウエザーメーターで照射したところ20時間でも変化がみられなかつた。なおウエザーメーター10時間で約1年分の照射量に相当する。しかしEVAを添加しない場合には5時間の照射で黄変し20時間後ではポリプロピレンフィルムが非常に劣化していることが判つた。

実施例 2

メタオキシ桂皮酸の重合体



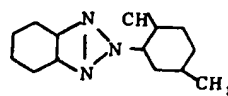
をフェノール又はDMFに溶解しEVAを2%添加したものをポリプロピレンフィルムに塗布した結果1%以上の濃度で塗布すると完全に紫外線を吸収することが判つた。これを第2図に示す。

第2図でも第1図と同様横軸に波長をnmの単位でとり、縦軸に紫外線透過率を百分率で示すと上述の0.5%の重合体溶液にEVA 2%を添加して混合したものをポリプロピレンフィルムに塗布した場合、紫外線の透過率を示す曲線は

曲線cで示すような経過をとり、1%の重合体溶液をEVA 2%を添加して混合したものを塗布した場合曲線dに示す経過をとる。なお曲線aはポリプロピレンフィルムの場合、曲線bはポリプロピレンフィルムにEVA 2%液のみを塗布した場合である。しかもこの第2図c曲線およびd曲線に示す紫外線透過率曲線はウエザーメータで20時間照射してもこの曲線に変化はなかつた。ポリプロピレンフィルム及びEVAのみを塗布したフィルムは20時間の照射で完全に劣化したが、0.5%の重合体溶液を塗布したポリプロピレンフィルムは引張強度が約30%低下にとどまり又1%溶液を塗布したものは約5%の低下にすぎなかつた。

しかしメタオキシ桂皮酸の重合体をポリプロピレンフレイクに3%を混合し150℃の熱ロールでフィルム化すると、約30%の紫外線吸収率を示したがウエザーメータ照射によるポリプロピレンフィルムの劣化防止には効果を示さなかつた。したがって有機溶剤に溶かさず、粗溶性接着剤を混合しない場合は良い結果が得ら

場合の紫外線透過率を示す。なお破線で示す曲線c'および曲線d'はウエザーメータで5時間照射した際の曲線cおよび曲線dからの変化を示す。このように公知の紫外線吸収剤は紫外線吸収能が低下し紫外線により早期に分解される。

同じく市販紫外線吸収剤のベンゾトリアゾール系()を0.05%と0.5%をトリエンに溶解し、EVA 2%を添加しポリプロピレンフィルムに塗布した場合の紫外線透過曲線を第4図に示す。第4図においても曲線a, bは第3図と同一の場合を示し曲線c, dにそれぞれ0.05%および0.5%のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をEVA 2%に混合してポリプロピレンフィルムに塗布した場合の紫外線透過曲線を示す。なお破線で示す曲線c', d'はウエザーメータで10時間照射した場合の曲線c, dからの変化を示す。

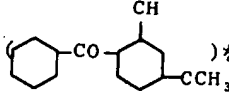
以上種々説明した如く、主鎖に桂皮酸基を持つ高分子で溶剤に可溶な化合物は接着剤の添加

れない。

実施例 3

3-メトキシ-4-オキシ安息香酸とパラオキシ桂皮酸の等モル縮合高分子をフェノール：四塩化エタンの6：4の混合溶液に1%溶解し、ネオプレンを5%添加してポリエステルフィルムに塗布すると紫外線を完全に吸収し、ウエザーメータで20時間照射すると多少黄変が見られたが紫外線吸収を表わす紫外線透過曲線に変化はなかつた。

以上本発明を実施例について説明したが、比較のためベンゾフェノン系市販の紫外線吸収剤

()を0.05%及び0.5%にEVA 2%をトルエンに溶解しポリプロピレンフィルムに塗布した場合の紫外線透過曲線をそれぞれ第3図に示す。第3図において曲線aはポリプロピレンフィルムだけのとき、曲線bはEVA 2%をポリプロピレンフィルムに塗布した場合、曲線cは上記の0.05%の場合、曲線dは0.5%の

で高分子フィルムや成型物を塗布すると紫外線を完全に吸収し劣化を防止することができる。

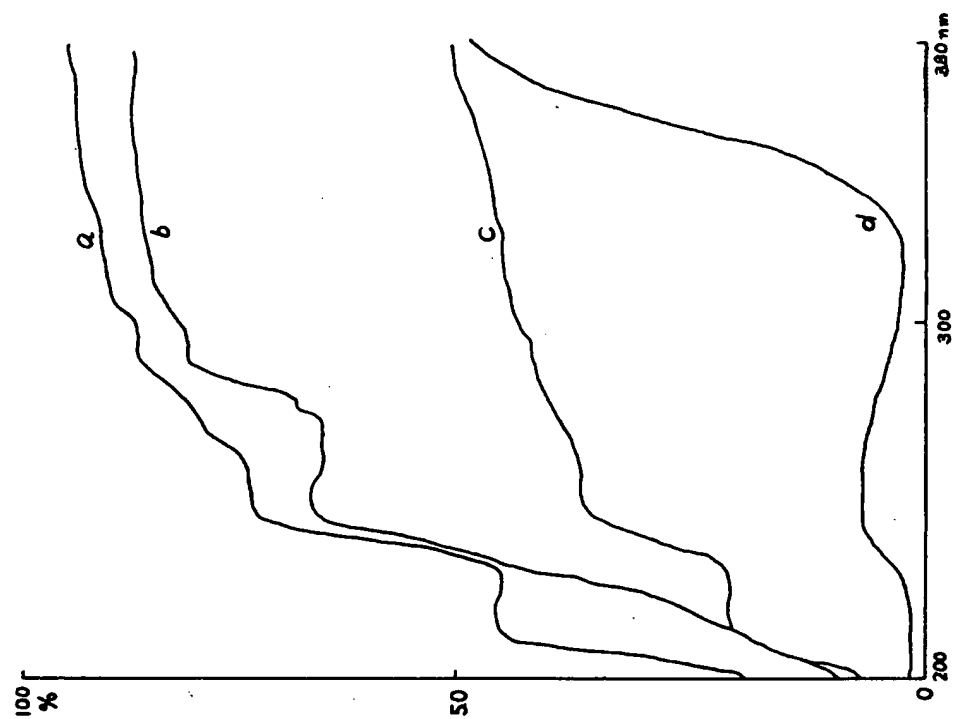
現在使用されている紫外線吸収剤とは同等の紫外線吸収能を発揮し、市販の紫外線吸収剤の欠点である光劣化が見られない効果を有する。

4 図面の簡単な説明

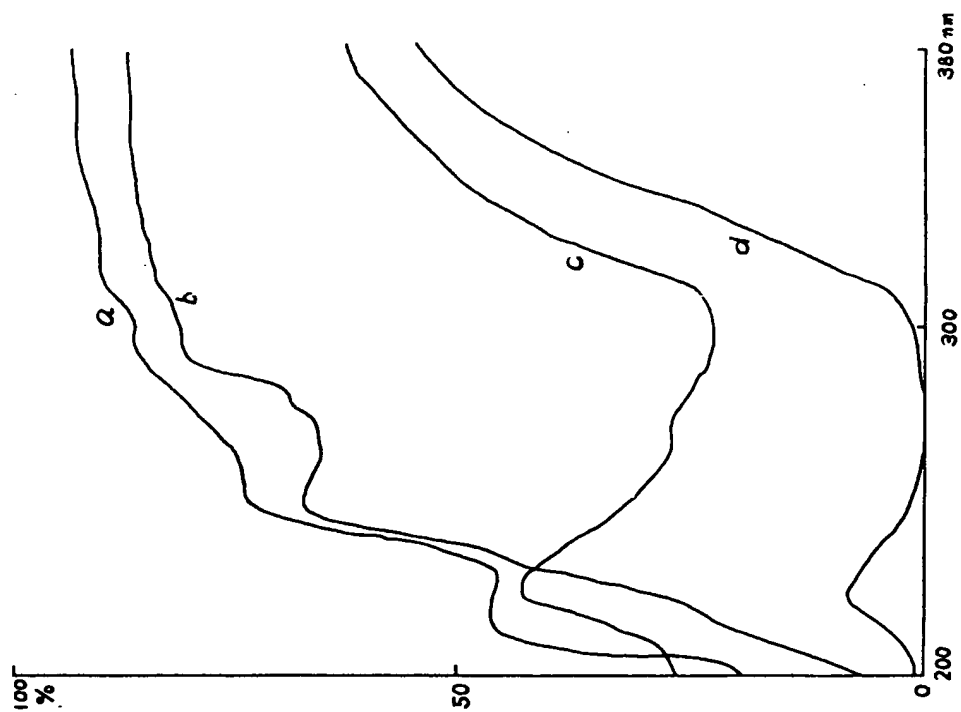
第1図および第2図は本発明の紫外線吸収剤の実施例の吸収特性を示すを説明する線図、第3図および第4図は公知の紫外線吸収剤の吸収特性を示す曲線図である。

特許出願人 柿 木 英 夫 

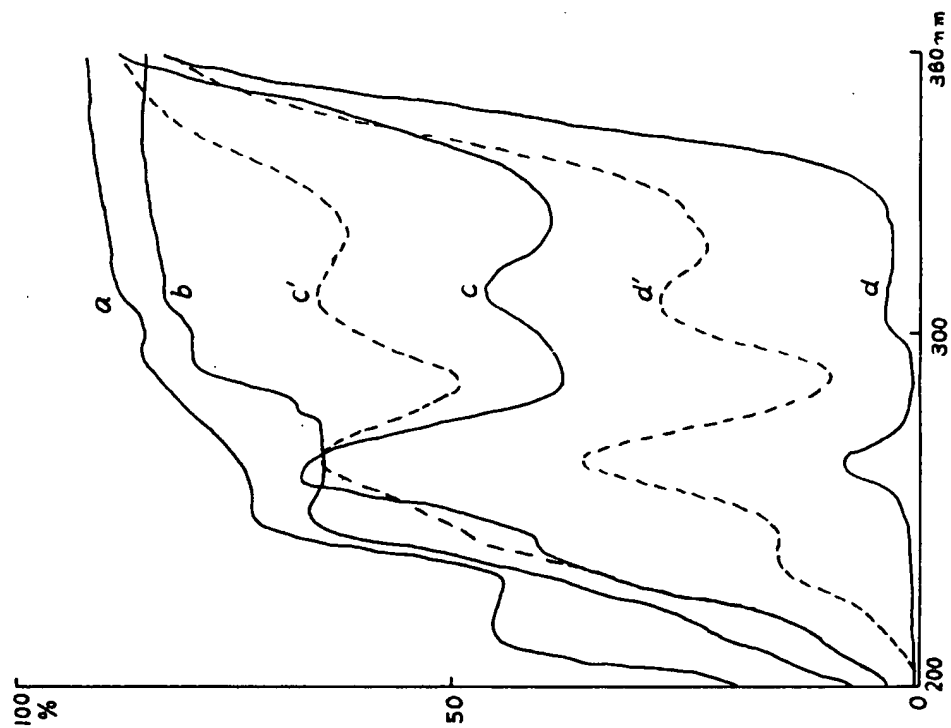
第1図



第2図



第 3 圖



第 4 圖

